

(12) JP Document Kokai Tokkyo Koho 50-45740

(43) Date of Publication: 1975.04.24.

(51) Int. Cl.: C 23 F 7/26, C 23 F 17/00

Title of the Invention: Method for Surface Treatment of Metals

Inventor: Tadao KIMURA

Applicant: Nippon Kokan K.K.

## Claims

A method for surface treatment of metals characterised in that a metal surface is subjected to chromate treatment in an aqueous solution containing

- a water-soluble pre-polymer obtained by solubilisation of an aromatic epoxy acrylate or methacrylate prepared by the reaction of an aromatic epoxy resin and acrylic acid or methacrylic acid and
- a water-soluble vinyl monomer being a phosphoric acid ester of acrylic acid, methacrylic acid or their derivatives,

and the coated metal is dried and hardened on the surface layer by irradiation under an electron beam or an ultraviolet beam.

19. NOV. 2003 8:50

DN PATENTABTEILUNG

NR. 893

S. 7/7

22

## STN Karlsruhe

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

Full Text

AN 1975-77644W [47] WPIDS

TI Electron beam or UV curing of coated metals - with aromatic epoxy resin meth( acrylate) and (meth) acrylic acid deriv. phosphate coating.

DC A21 A82 M13

PA (NIKN) NIPPON KOKAN KK

CYC 1

PI JP 50045740 A 19750424 (197547)\*

JP 53039896 B 19781024 (197846)

PRAI JP 1973-96493 19730828

IC C08F220-10; C09D005-00; C23F017-00

AB JP 50045740 A UPAB: 19930831

Aq. soln. contg. arom. epoxy resin (meth)acrylate and a(meth)acrylic acid deriv. phosphate was coated on chromate-treated metal and cured by electron beam or uv irradiation. In an example, DEN 438 was acrylated, maleated, and solubilised by neutralising with an amine. A 5% aq. soln. contg. the modified epoxy and 2-methacryloyloxyethyl phosphate in 70:30 ratio was coated on chromate-treated galvanised steel, dried, and irradiated with 3-9 Mrads electron beam to give coated steel with better corrosion resistance (salt water) than that without the irradiation.

FS CPI

FA AB

MC CPI: A10-E01; A11-C02; A12-B04; M13-H05



(2,000円)

特許庁長官

齋藤英雄殿

続記なし

特許願 (2)

昭和 48. 8. 28 日

⑬ 日本国特許庁

## 公開特許公報

### 1. 発明の名称

金属の表面処理法

### 2. 発明者

神奈川県横浜市保土ヶ谷区峰岡町 2 の 294  
木村忠雄

### 3. 特許出願人

東京都千代田区大手町 1 丁目 1 番 8 号

(412) 日本鋼管株式会社

代表者 横田久生

### 4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保 2 番地 第 17 森ビル  
〒 105 電話: 03 (502) 3181 (大代表)

氏名 (5847) 弁理士

武彦 (ほか 4 名)

48 096493



明 細 書

### 1. 発明の名称

金属の表面処理法

### 2. 特許請求の範囲

芳香族系エポキシ樹脂とアクリル酸またはメ  
タアクリル酸を反応させた芳香族エポキシアクリ  
レートまたは同メタアクリレートを水溶性化  
した水溶性プレポリマーと、アクリル酸、メタ  
アクリル酸またはこれらの誘導体の磷酸エステル  
である水溶性ビニルモノマーとを含有する水  
溶液をクロメート処理を行なった金属表面に塗  
布乾燥し、電子線または紫外線を照射すること  
により皮膜を硬化形成せしめることを特徴とす  
る金属の表面処理法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は鉄鋼、亜鉛、アルミニウムの表面あ  
るいは亜鉛、アルミニウムをメッキした鉄鋼の  
表面に耐蝕性皮膜を施す場合に、二重結合を含  
む水溶性プレポリマーと磷酸基を含む水溶性ビ  
ニルモノマーの組合せからなる水溶液で金属表

⑪特開昭 50 - 45740

⑬公開日 昭 50. (1975) 4. 24

⑫特願昭 48 - 96493

⑫出願日 昭 48. (1973) 8. 28

審査請求 未請求

(全 5 頁)

庁内整理番号

7371 42

7178 42

⑫日本分類

12 A41

12 A49

⑫ Int. Cl?

C23F 7/26

C23F 17/00

面を処理し乾燥後にさらに電子線または紫外線  
を照射することにより耐蝕性、塗料密着性のす  
ぐれた皮膜を形成させる方法に関するものであ  
る。

無水クロム酸または水溶性クロム酸塩などと  
水溶性高分子物質との混合水溶液を金属表面に  
塗布し、加熱乾燥して耐蝕性皮膜を得る方法と  
して特公昭 37 - 8116 号、特公昭 37 - 8118  
号、特公昭 37 - 11507 号、特公昭 37 -  
11508 号、特公昭 37 - 13326 号などが知  
られている。しかし、これらの場合には塗布面  
を十分に加熱乾燥しないと皮膜の不溶体化が不  
完全となり、また加熱処理に時間を多く必要と  
するため工程の高速ライン化が困難である。

さらに、これらの方法では使用する材料が安  
定な高分子材料であるがため、皮膜形成時に新  
たな重合または架橋反応などは殆ど期待できな  
いものである。

また、電子線を用いて金属表面へ塗布した塗  
料などを硬化させる技術も種々行なわれており、

例えば特公昭45-15628号、同45-15629号、同45-15680号、同45-15681号など、また米国特許№8、455、801、№8、455、802、№8、470、079など多くのものが公知である。

これらは多くはビニルモノマーと樹脂を皮膜成分とするものであり、モノマーまたは有機溶媒を用いたペイントの塗装に関するものである。

これらに対しフランス特許№2、028、759の如く水エマルジョン樹脂を用い、さらに無機化合物を添加した組成物を用いるものも知られている。

しかし、これらには次のような多くの欠点がある。

例えば、多くの樹脂成分を用いるものは、高分子のもののみを用いる場合には皮膜形成時の重合、架橋反応は起りにくく皮膜の性状はよくない。

また一般に樹脂を用いる場合には有機溶媒を使用するものが多く、従つて水に不溶性であり、

する水溶液をつくる。

ついで鉄鋼、亜鉛、アルミニウムまたは亜鉛、アルミニウムなどを鉄鋼表面にメッキした金属表面に上記水溶液を塗布し、ついで乾燥し、この表面にできた皮膜に電子線または紫外線を照射し重合架橋せしめ、その皮膜を硬化形成せしめる金属の表面処理法に関するものである。

エポキシ樹脂にはその骨格分子として脂肪族などの鎖状のもの、また芳香族などによる環状など各種の形態があり、樹脂としては何れもすぐれているが、本発明者らは、このエポキシ樹脂の形態につき種々研究を重ねた結果、本発明のような耐蝕性、塗布密着性を重視する金属表面への電子線、紫外線などの照射による重合、架橋による硬化皮膜形成のためには、この芳香族系の環状エポキシ樹脂を使用すると、すぐれたものが得られることを見出して、この発明に到達したものである。

本発明は、本発明者らが先に提案した特開昭47-23432号(以下、先願と称す)の改良

その有機溶媒の高価なための不経済性、引火のための危険性、環境衛生上の欠点などがある。

これらの欠点を除くため水を溶媒とすることにより着目したフランス特許№2、028、759の方法においても、水溶性樹脂ではなく水性エマルジョンにすぎない。従つてこれらを塗布後にさらに付着した樹脂を溶融せしめるために高温長時間の加熱工程を必要としている。従つて高速化ラインによる工業化に対して何れも欠点を持つものである。

本発明はこれら従来の方法の欠点に鑑み、これら欠点のない方法を見出してここに提供するものである。

本発明はすなわち芳香族系エポキシ樹脂とアクリル酸またはメタアクリル酸を反応させた芳香族エポキシアクリレートまたは芳香族エポキシメタアクリレートを水溶性化した水溶性プレポリマーに対して、アクリル酸、メタアクリル酸またはこれらの誘導体の磷酸エステルである水溶性ビニルモノマーを添加し、これらを含む

であり、樹脂とモノマーの組合せの選択的な電子線、紫外線効果を発展せしめたもので、耐蝕性はさらに飛躍的に増大している。

また下地のクロメート処理と本発明の樹脂中の磷酸基との相乗的結合による防錆力と、樹脂の二重結合による重合、架橋反応が十分に行なわれ極めて短時間に緻密不溶性皮膜の網状結合ができることにより密着性よく、耐蝕性に極めてすぐれている。

樹脂皮膜との網状結合などにより塗着性優れた本発明は芳香族系エポキシ樹脂に、電子線紫外線で硬化する感受性を与えるためにアクリル酸、メタアクリル酸などをエポキシ基と反応させたのち水溶化した水溶性プレポリマーと、磷酸基をもつビニルモノマーからなる水溶液でクロメート処理鋼板表面を処理し、乾燥後に電離性電子線ならびに紫外線を照射することにより耐蝕性、塗料密着性のすぐれた皮膜を形成させるものである。

電離性電子線の照射により重合反応やポリ

マー鎖間の架橋反応が起ることはよく知られているが、本発明はこれにより水溶性モノマー、プレポリマーからなる皮膜を電離性電子線、紫外線の照射により水および有機溶剤に不溶性の皮膜に変換することを主たる特性とするものである。

本発明に使用できるエポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂〔例えばシエル化学株式会社製エピコート 827、834、1001、1004（商品名）など〕、グリシジルエステル系エポキシ樹脂〔昭和電工株式会社製ショードイン 508（商品名）、シエル化学株式会社製エピコート 871（商品名）〕、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂〔旭電化株式会社製アデカ EP-4000（商品名）、日東化成株式会社製エボニット 014（商品名）〕、過酢酸系エポキシ樹脂〔米国ユニオンカーバイド株式会社製チソノツクス 221 および 289（商品名）〕、ハロゲン系エポキシ樹脂〔米国ダウ化学工業株式会社

7

耐蝕性などの点から考えてモノマーの添加率は 50%（重量%以下同様）以下がのぞましい。

以上のプレポリマーとモノマーからなる水溶性樹脂系はロール塗装またはスプレー塗装、浸漬法などによつてクロメート処理亜鉛鍍鉄板などに塗装し、熱風乾燥後に電子線、紫外線による照射を行なう。

本発明に使用しうる電離性電子線としてはベータ線、ガンマー線、加速電子線、X線などであるが、工業的規模にて実施するには特に加速電子線が望ましい。

紫外線によつて樹脂皮膜を硬化させる場合には硬化を促進させるために水溶性の増感剤、例えばベンゾイン系、アゾビスイソブチルニトリル系の増感剤を樹脂固型分に対して 2% 程度添加すれば、きわめて短時間に硬化させることができる。

放射性電子線の照射は空気中、真空中もしくは不活性気体雰囲気中の何れでもよいが酸

特開 昭50-45740(3)  
製 DER 542（商品名）住友化学工業株式会社製 BREN（商品名）、ノボラック系エポキシ樹脂〔米国ダウ化学工業株式会社製 DEN 438 および 431（商品名）〕などがある。

本発明では、これらのエポキシ樹脂のエポキシ基に電子線、紫外線に感受性を付与するためにアクリル酸、メタアクリル酸を反応させ、さらに水溶化するために無水マレイン酸、フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、イタコン酸などを反応させたのち、塩基性アミンで中和することによつて水溶性化する。

架橋剤としての水溶性ビニルモノマーとしてはアクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸アミド、2-ヒドロキシメチルメタアクリレートなどが利用できるが、特に2-ヒドロキシメチルメタアクリレートの磷酸エステルなどは防錆効果が著るしい。

エポキシ樹脂系のプレポリマーと架橋剤としてのビニルモノマーの混合割合は硬化性、

8

素の存在しない窒素、炭酸ガス、ヘリウムなどの不活性気体中であることが所要線量が少なくてすむ利点がある。

次に本発明をさらに実施例について説明する。

実施例 1

ノボラック型フェノールエポキシ樹脂〔米国ダウ化学工業株式会社製 DEN 438（商品名）〕をアクリル酸でアクリル化し、その後無水マレイン酸を付加したのち塩基性アミンで中和したもの 70 部、2-ヒドロキシメチルメタアクリレートの磷酸エステル 30 部を固形分が 5% になるように調整した液をクロメート処理を行なつた亜鉛鍍鉄板にロール塗装し、熱風乾燥（80℃程度の熱風で 10 秒間水分をとばすだけで加熱硬化は行なわない）したのち、常温下窒素雰囲気中にて 300 KV 100 mA の電子線加速機で各々 8 Mrad（メガラド）、6 Mrad、9 Mrad 照射した。

この亜鉛鍍鉄板を J I S Z - 2871 (1955)

による塩水噴霧試験を実施した結果、3Mrad 照射したものでは100時間、6 Mrad と 9 Mrad 照射したものでは200時間以上にわたって白錆の発生がなかった。

これに対し上記と同じ条件で電子線照射を行なわなかったものは24時間に全面が白錆に覆われた。

#### 実施例 2

ビスフェノール型エポキシ樹脂〔米国、シエル化学株式会社製エピコート1001（商品名）〕をアクリル酸でアクリル化しその後無水フタル酸を反応させ塩基性アミンで中和し水溶性化したもの70部、2-ヒドロキシメチルメタアクリレートの磷酸エステル30部を固型分5%となるように水で希釈した液をクロメート処理亜鉛鍍鉄板に表面外観および溶接性を阻害しない程度（約50mg/㎡）塗布し、熱風乾燥後常温下で窒素雰囲気中にて300KV 100mAの電子線加速機で各々3Mrad、6Mrad、9Mrad照射した。このものを

11

出力をもつ紫外線発生機2本で5秒、10秒、30秒間照射した。

この照射効果は5秒間でも明確に認められ、塩水噴霧試験100時間の結果では5秒照射のもので白錆発生率10%、10秒照射のものでは白錆発生率5%、30秒照射のものでは全く白錆発生がみられなかった。

これに対し同様に処理して唯、紫外線照射のみを行なわなかったものは24時間で50%の白錆発生をみた。

#### 実施例 4

ノボラック型フェノールエポキシ樹脂（実施例3と同じDEN438）をアクリル酸でアクリル化したのち無水マレイン酸をさらに反応させ、塩基性アミンで中和したものの100部を樹脂分5%になるように水で希釈した液をクロメート処理した亜鉛鍍鉄板に塗布量50mg/㎡となるように塗装し、熱風乾燥したのち窒素雰囲気中で電子線照射を行なった。

このものの塩水噴霧試験100時間の結果

実施例1と同様に塩水噴霧試験で一次防錆性能を評価した結果、3Mrad照射したものでは80時間、6Mradおよび9Mrad照射したものでは150時間全く白錆の発生がみられなかった。

これに対して同様に処理して唯電子線照射のみをしなかったものは24時間で50%の白錆発生をみた。

#### 実施例 3

ノボラック型フェノールエポキシ樹脂〔米国、ダウ化学工業株式会社製DEN438（商品名）〕をアクリル酸でアクリル化し、その後無水マレイン酸を付加させたのち、塩基性アミンで中和したものの70部、2-ヒドロキシメチルメタアクリレートの磷酸エステル30部を固型分5%となるように水で希釈した液にベンゾイン系電子線増感剤を樹脂固型分の2%添加した液をクロメート処理亜鉛鍍鉄板に塗布量が50mg/㎡となるようにロール塗装し熱風乾燥したのち窒素雰囲気中2KWの

12

では8Mrad照射のもので白錆発生率80%、6Mrad照射のもので10%、9Mrad照射のもので5%であつた。

これに対し電子線照射のみしなかった他は同様に処理したものは24時間で全面に白錆が発生した。

#### 実施例 5

(A) アクリロニトリル-イタコン酸共重合樹脂7部、重クロム酸アンモニウム0.5部の混和水溶液。

(B) 直鎖脂肪族型エポキシ樹脂〔昭和電工株式会社製シヨードイン710（商品名）〕をアクリル酸でアクリル化しその後無水マレイン酸を付加したのち、塩基性アミンで中和したものの70部、2-ヒドロキシメチルメタアクリレートの磷酸エステル30部からなる組成物を固形分が5%になるように調製した水溶液。

(C) 本発明の実施例1の水溶液

これら比較例(A)、(B)と実施例(C)の水溶液

を用い、いずれも実施例1と同様の条件で塗布、乾燥、電子線照射を行なつて比較した。

その塩水噴霧試験による200時間での防錆率(%)は次表の如くであつた。

表

区 分		電 子 線 照 射 条 件			
		未照射	3 Mrad	6 Mrad	9 Mrad
比較例	(A)	0	0	5	40
	(B)	0	20	80	98
実施例	(C)	0	80	100	100

このように本発明の方法のすぐれていることが明瞭であつた。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

## 5. 添付書類の目録

- |          |    |
|----------|----|
| (1) 委任状  | 1通 |
| (2) 明細書  | 1通 |
| (3) 図面   | 2通 |
| (4) 願書副本 | 1通 |

## 6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

## (1) 発 明 者

〒220 神奈川県横浜市南区蒔田伊勢山841の3の502

村 尾 篤 彦

## (2) 代 理 人

住所 東京都港区芝西久保桜川町2番地 第17森ビル 雄三 三木 雄三  
 氏名 (5743) 弁理士 三 木 武 雄 印  
 住所 同 所  
 氏名 (6694) 弁理士 小 宮 幸 一 印  
 住所 同 所  
 氏名 (6881) 弁理士 坪 井 淳 印  
 住所 同 所  
 氏名 (7043) 弁理士 河 井 将 次 印